

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.08.01

REC'D 28 SEP 2001

WIFO

PC

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-322568

出 願 人

Applicant(s):

三洋電機株式会社

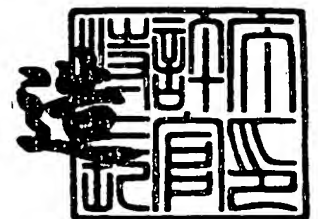
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月31日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3080693

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAB1003116

【提出日】 平成12年10月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 磯野 隆博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 安尾 耕司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 近野 義人

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 米津 育郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 株本 浩揮

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090446

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 司朗

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-244960

【出願日】 平成12年 8月11日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014823

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004596

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子膜の一方側にカソード触媒層、他方側にアノード触媒層が配されているセルを、前記アノード触媒層に対向して燃料が流通する燃料流路が形成された第 1 プレートと、前記カソード触媒層に対向して酸化剤が流通する酸化剤流路及びリブが形成された第 2 プレートとで挟持して構成された燃料電池であって、

前記カソード触媒層と第 2 プレートとの間にガス拡散層が介挿され、

当該ガス拡散層及びカソード触媒層の少なくとも一方は、

前記酸化剤流路と対向する領域で、前記リブと対向する領域と比べて保水性が高くなるよう構成されていることを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】 前記ガス拡散層及びカソード触媒層の少なくとも一方は、酸化剤入口付近の領域において、

前記酸化剤流路と対向する領域で、前記リブと対向する領域と比べて保水性が高くなるよう構成されていることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 3】 前記ガス拡散層及びカソード触媒層の少なくとも一方は、酸化剤の入口側端部から出口側に向かう一定の領域において、

前記リブと対向する領域と比べて保水性が高くなるよう構成されていることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 4】 前記一定の領域の面積は、

前記ガス拡散層における酸化剤の入口側端部から出口側端部までの全領域の面積に対して 10%以上90%以下であることを特徴とする請求項 3 記載の燃料電池。

【請求項 5】 前記ガス拡散層は、

導電性基材に撥水性材料が含まれたもので形成され、

前記酸化剤流路と対向する領域で、前記リブと対向する領域と比べて、撥水性材料含有量を小さく設定されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか記載の燃料電池。

【請求項 6】 前記ガス拡散層は、

前記酸化剤流路と対向する領域における撥水性材料含有量が、前記リブと対向する領域の撥水性材料含有量に対して 0.2～0.8 倍の範囲内に設定されていることを特徴とする請求項 5 記載の燃料電池。

【請求項 7】 前記ガス拡散層には、

カーボン粉末を含有する混合物が充填されることによって保水性調整層が形成され、

当該保水性調整層は、前記酸化剤流路と対向する領域で、前記リブと対向する領域と比べて保水性が高くなるよう調整されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか記載の燃料電池。

【請求項 8】 前記ガス拡散層において、

前記酸化剤流路と対向する領域に用いられるカーボン粉末の保水性は、前記リブと対向する領域に用いられるカーボン粉末の保水性より大きいことを特徴とする請求項 7 記載の燃料電池。

【請求項 9】 前記ガス拡散層において、

前記酸化剤流路と対向する領域に用いられるカーボン粉末の比表面積は、前記リブと対向する領域に用いられるカーボン粉末の比表面積より大きいことを特徴とする請求項 7 記載の燃料電池。

【請求項 10】 前記保水性調整層は、カーボン粉末と撥水性材料との混合物が充填されることによって形成され、

前記酸化剤流路と対向する領域に充填される混合物中の撥水性材料含有量が、前記リブと対向する領域に充填される混合物中の撥水性材料含有量に対して 0.2～0.8 倍の範囲内に設定されていることを特徴とする請求項 7 記載の燃料電池。

【請求項 11】 前記カソード触媒層は、

触媒が担持されたカーボン粉末にイオン交換体が添加された混合物からなり、
前記リブと対向する領域に用いられるカーボン粉末の比表面積は、酸化剤出口側に用いられるカーボン粉末の比表面積より大きいことを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 1 2】 前記カソード触媒層は、
触媒が担持されたカーボン粉末にイオン交換体が添加された混合物からなり、
前記酸化剤流路と対向する領域では、前記リブと対向する領域と比べてイオン
交換体の添加量が多いことを特徴とする請求項 1 の記載の燃料電池。

【請求項 1 3】 固体高分子膜の一方側にカソード触媒層、他方側にアノード触媒層が配されているセルを、前記アノード触媒層に対向して燃料が流通する燃料流路が形成された第 1 プレートと、前記カソード触媒層に対向して酸化剤が流通する酸化剤流路及びリブが形成された第 2 プレートとで挟持して構成された燃料電池であって、

前記カソード触媒層と第 2 プレートとの間には、
ガス拡散層と、当該ガス拡散層よりカソード触媒層側に位置するイオン交換体を含有する中間保水層とが介挿され、

当該中間保水層は、前記酸化剤流路と対向する領域で、前記リブと対向する領域と比べて保水性が高くなるよう調整されていることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 1 4】 前記中間保水層は、
酸化剤の入口側端部から出口側に向かう一定の領域に設けられていることを特徴とする請求項 1 3 記載の燃料電池。

【請求項 1 5】 前記一定の領域の面積は、
前記ガス拡散層における酸化剤の入口側端部から出口側端部までの全領域の面積に対して 1 0 % 以上 9 0 % 以下であることを特徴とする請求項 1 4 記載の燃料電池。

【請求項 1 6】 前記中間保水層において、
前記酸化剤流路と対向する領域には、前記リブと対向する領域と比べて多くのイオン交換体が含まれていることを特徴とする請求項 1 3 ～ 1 5 のいずれか記載の燃料電池。

【請求項 1 7】 前記中間保水層において、
前記リブと対向する領域に含まれているイオン交換体よりも、前記酸化剤流路と対向する領域に含まれているイオン交換体の方が、イオン交換容量が大きいこ

とを特徴とする請求項 1 3 ～ 1 5 のいずれか記載の燃料電池。

【請求項 1 8】 前記イオン交換体は、

パーフルオロスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリベンズイミダゾールスルホン酸、ポリエーテルケトンスルホン酸から選択されたものであることを特徴とする請求項 1 3 ～ 1 7 の何れか記載の燃料電池。

【請求項 1 9】 前記酸化剤流路と対向する領域において、

前記中間保水層中に含まれるイオン交換体の量は、 $0.02 \sim 0.12 \text{ mg / cm}^2$ の範囲内であることを特徴とする請求項 1 3 ～ 1 8 の何れか記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解質膜に固体高分子膜を用いた燃料電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

この燃料電池としてはリン酸型、炭酸溶融塩型など電解質の種類によって様々なものがあるが、近年では、陽イオン交換型の固体高分子膜 (proton exchange membrane) を電解質膜とし、比較的運転温度が低温で且つ高性能で発電することができる燃料電池が積極的に開発されている。

【0 0 0 3】

このタイプの燃料電池は、固体高分子膜の一方の面にカソード、他方の面にアノードを配してなるセルを、ガス流路及び当該流路間にリブが形成された一对のプレートで挟持した基本構造を持ち、実用的な燃料電池においては、このようなセルユニットが多数積層されて高出力が得られるようになっている。

そして、カソード及びアノードの各々は一般的に、固体高分子膜上に形成された電極触媒層とその上を覆って設けられたガス拡散層とから構成されており、このガス拡散層は、電極触媒層とガス流路との間に介在することによって、流路を流通するガスを電極触媒層に行き渡らせると共に、電極触媒層とプレートのリブとの間で導電性を確保する働きをなす。

【 0 0 0 4 】

また、固体高分子膜や電極触媒層は、乾燥状態ではイオン伝導性が低いので、一般的には燃料ガスや酸化剤ガスを加湿してから燃料電池に供給することによって、固体高分子膜を湿潤させながら運転する方法がとられているが、近年、燃料電池システムのコンパクト化が要求されるのに伴って、酸化剤ガスとして空気を無加湿で供給するタイプも出てきている。

【 0 0 0 5 】

ところで、このタイプの燃料電池を高性能で発電するためには、固体高分子膜や電極触媒層を全体的に均一に湿潤させることが望ましい。それは、固体高分子膜や電極触媒層の湿潤度が領域毎にばらついて湿潤不足もしくは湿潤過剰となる領域が生じると、湿潤不足の領域ではイオン導電性が悪くなり、湿潤過剰の領域では電極触媒層におけるガス拡散性が悪くなるため、優れた発電性能が得られないからである。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、実際には、酸化剤ガスの導入口付近（空気入口側）の領域においては、出口側領域と比べて酸化剤ガス中に水分が蒸発しやすいので、固体高分子膜や電極触媒層が湿潤不足となりやすい傾向がある。

また、酸化剤ガス流路に対向する領域では、リブに対向する領域と比べて酸化剤ガス中に水分が蒸発しやすいため、固体高分子膜や電極触媒層が湿潤不足となりやすい傾向もある。

【 0 0 0 7 】

このため、無加湿の酸化剤ガス（空気）を供給して発電する燃料電池の場合には、固体高分子膜及び電極触媒層の湿潤性は不均一となりやすい。

このような問題に対して、例えば、特開平 1 1 - 1 5 4 5 2 3 号公報には、カソードのガス拡散層および／またはアノードのガス拡散層のガス供給口側に近い部分が、ガス排出口側に近い部分よりも、ガス透過度が小さくなるように構成した固体高分子電解質型燃料電池の単セルが提案されている。

【 0 0 0 8 】

この技術によれば、例えば図11に示すように、固体高分子膜401にカソード410及びアノード420が配されたセル400において、カソード410に沿って酸化剤ガス（白矢印431）が流れ、アノード420に沿って燃料ガス（白矢印432）が流れることによって発電するようになっているが、上記カソード410において、ガス供給口側に近い領域411のガス拡散層が、ガス排出口側に近い領域412のガス拡散層よりも、ガス拡散性が小さく調整されている。

【0009】

ガス拡散性の調整は、具体的には、ガス拡散層の厚さや気孔率を変えることによってなされている。即ち、入口部411では、ガス拡散層の気孔率を小さくしたり、厚さを大きくしてガス拡散性を小さくし、出口部412では、気孔率を大きくしたり、厚さを小さくすることによって、ガス拡散性を大きくしている。

この技術によれば、酸化剤ガス入口側における固体高分子膜401の乾燥を抑えて、酸化剤ガス入口側と出口側とで湿潤性を均一化することが可能と考えられるが、酸化剤ガス流路に対向する領域とリブに対向する領域とで湿潤性が不均一となる問題は残るので、燃料電池の性能を向上させるためには、この点を改良することが望まれる。

【0010】

また、上記のようにガス拡散性を領域毎に調整する手法を用いた場合、酸化剤がカソード全体に均一的に行き渡りにくくなるので、電極反応における濃度分極が大きくなることによって出力低下する可能性もある。

本発明は、このような課題に鑑み、固体高分子膜にアノード及びカソードを配してなるセルを備えた燃料電池において、固体高分子膜及び電極触媒層の湿潤性を均一化することによって、安定して優れた特性で発電できるものを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明では、上記目的を達成するために、固体高分子膜にアノード及びカソードを配してなるセルを備えた燃料電池において、カソード触媒層とカソード側プレートとの間に介挿されるガス拡散層及びカソード触媒層の少なくとも一方を、

酸化剤流路と対向する領域で、リブと対向する領域と比べて保水性が高くなるように構成した。

【 0 0 1 2 】

ここで、「層の保水性」というのは、層の単位体積あたりに保持することのできる水分量を指すものであって、この水分量が大きいほど層の保水性が高いことになる。

このようにして、カソード側ガス拡散層やカソード触媒層の保水性を調整すれば、固体高分子膜及び電極触媒層が、酸化剤ガス流路に対向する領域においてリブに対向する領域よりも乾燥しやすいという傾向を抑え、これらをより均一的に保湿することができる。

【 0 0 1 3 】

ここで、少なくとも酸化剤入口側の領域においては、ガス拡散層の保水性を調整することが効果的である。これは、酸化剤入口側の領域においては、酸化剤ガス中の水分量が少なく、酸化剤ガス中に水分が放散しやすいため、酸化剤流路と対向する領域とリブと対向する領域とで固体高分子膜及び電極層の湿潤が不均一になりやすいからである。

【 0 0 1 4 】

また、湿潤性を均一化する効果を得るためには、ガス拡散層において、酸化剤の入口側端部から出口側に向かう一定割合（好ましくはガス拡散層における酸化剤の入口側端部から出口側端部までの全領域の面積に対して10%～90%の範囲の領域に上記のような保水性調整を行うことが好ましい。

このようなガス拡散層における保水性の調整は、ガス拡散層を撥水性材料が含有された導電性基材で形成し、酸化剤流路と対向する領域では、リブと対向する領域と比べて撥水性材料の含有量を小さく設定することによって行うことができる。

【 0 0 1 5 】

或は、ガス拡散層に、カーボン粉末と撥水性材料とを含む混合物を充填して保水性調整層を形成し、この保水性調整層の保水性を調整することによって行うこともできる。

例えば、酸化剤流路と対向する領域では、リブと対向する領域と比べて、保水性調整材中のカーボン粉末の保水性が高いもの（比表面積の大きいもの）を用いることによって行うこともできる。

【0016】

また、上記のようにカソード側ガス拡散層やカソード触媒層に対する保水性を調整するために、カソード触媒層と第2プレートとの間に、第2プレート側にガス拡散層、カソード触媒層側にイオン交換体を含む中間保水層を介挿させ、この中間保水層において、酸化剤流路と対向する領域で、リブと対向する領域と比べて保水性が高くなるよう調整してもよい。

【0017】

なお、上記のようにガス拡散層やカソード触媒層に保水性調整を施したり、中間保水層を設けても、当該層の全体領域においてガス拡散性を確保し、電極全体に均一的に酸化剤を行き渡らせることは可能である。

よって、本発明によれば、固体高分子膜及び電極触媒層の全体領域にわたって湿潤性とガス拡散性を確保することができるので、高性能で燃料電池を発電することができる。

【0018】

特に無加湿の酸化剤ガス（空気）をカソードに供給して発電する燃料電池の場合には、本発明を適用することによって得られる効果も大きい。

【0019】

【発明の実施の形態】

〔実施の形態1〕

まず、固体高分子型燃料電池の基本構成を説明し、次にセル構成について詳細に説明する。

＜燃料電池システム全体の構成と動作＞

図1は、本実施の形態1の固体高分子型燃料電池を構成するセルユニット10の組立図である。

【0020】

本図に示すように、セルユニット10は全体として、電極／高分子膜接合体（

membrane/electrode assembly) 20 を、カソード側セパレータ板 60 とアノード側セパレータ板 50 とで挟持して構成されている。

電極／高分子膜接合体 20 は、固体高分子膜 21 の片面にカソード、他面にアノードが配されて構成されている。

【0021】

カソードは、固体高分子膜 21 上に形成されたカソード触媒層 22 とその上に配されたガス拡散層 24 からなり、アノードは、固体高分子膜 21 上に形成されたアノード触媒層 23 とその上に配されたガス拡散層 25 とからなる。

従って、カソード触媒層 22 とカソード側セパレータ板 60 の間にガス拡散層 24 が、アノード触媒層 23 とアノード側セパレータ板 50 との間に、ガス拡散層 25 が、それぞれ介挿されていることになる。

【0022】

固体高分子膜 21 は、パーフルオロカーボンスルホン酸からなる薄膜状の電解質である。

カソード触媒層 22 及びアノード触媒層 23 は、白金系触媒を担持したカーボン粉末にイオン交換体 (Nafion: Du Pont 社製、以下同様) 及び撥水性樹脂が添加されたものからなる膜であり、固体高分子膜 21 の主面中央部にそれぞれホットプレスにより密着加工されている。白金系触媒としては、Pt 触媒や Pt-Ru 触媒が用いられる。Pt 触媒は燃料ガスに純水素を用いる場合に良好な触媒作用を呈するが、燃料ガス中に一酸化炭素 CO が含まれると被毒し、触媒作用が低下することもあるが、Pt-Ru は比較的 CO に被毒されにくい。

【0023】

なお図 1 において、アノード触媒層 23 は固体高分子膜 21 の下面側にあるので破線で表示している。

ガス拡散層 24、25 は、集電体とも称され、導電性を有するガス透過性の材料から成る層であって、カーボンペーパーをはじめとする導電性多孔質材料に、ガスの拡散性を確保するため撥水性材料が添加されて形成されている。ここでは、カーボンペーパーに、撥水性材料としてフッ素樹脂を含浸したものをを用いることとするが、撥水処理を施したカーボンペーパーにカーボン粒子を充填したもの

を用いることもできる。

【0024】

アノード側セパレータ板50はフェノール樹脂にカーボン粉末を混合したものを射出成形してなる部材であって、ガス拡散層25と対向する面(図1で下面)において、図面y方向に沿って燃料ガス(水素リッチな改質ガス)を流通させるチャンネル55が形成されると共に、チャンネル55どうしの間にリブ56が形成されている。

【0025】

カソード側セパレータ板60はアノード側セパレータ板50とほぼ同様の部材であり、当図からは見えないが、図面y方向に沿って酸化剤ガス(空気、図中白抜き矢印A)を流通させる酸化剤チャンネル65及びリブ66(図3参照)が形成されている。

更に、固体高分子膜21、ガスケット30、40、アノード側セパレータ板50、カソード側セパレータ板60にはその四隅に開孔部61~64、41~44、211~214、31~34、51~54(44、214、34、54は不図示)が設けてある。

【0026】

このうち開孔部53、33、213、43、63は、アノード側セパレータ板50のチャンネル55に燃料ガスを供給するマニホールド、開孔部51、31、211、41、61は、燃料ガスを排出するマニホールドを形成するものである。一方、開孔部54、34、214、44、64は、カソード側セパレータ板60のチャンネルに酸化剤ガスを供給するマニホールド、開孔部52、32、212、42、62は、酸化剤ガスを排出するマニホールドを形成するものである。

【0027】

なお、このような構成を有するセルユニット10は、図2に示すように、実際には高電圧・高電力が取り出せるように、多数積層され、集電板70、電気絶縁と熱絶縁を目的とする絶縁板71ならびに荷重を加えて積層状態を保持するための締付板72によって挟持し、ボルト73とナット74により締め付けられて燃料電池スタックが形成されている。なお、締め付け荷重は、皿バネ75により加

えられている。

【 0 0 2 8 】

このような燃料電池において、その運転時には、燃料ガス及び空気的一方または両方が、加湿されてから各チャネルに供給され、以下のように発電に用いられる。

チャネル 5 5 に供給される燃料ガスは、ガス拡散層 2 5 を介して、アノード触媒層 2 3 に供給される。そして、アノード触媒層 2 3 において燃料ガス中の水素はイオン化して電子を放出する ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)。このとき生成されるプロトンは、固体高分子膜 2 1 中をカソード触媒層 2 2 側へ移動する。なお、このプロトンの移動に伴って、アノード触媒層 2 3 の水分もカソード側に移動する。

【 0 0 2 9 】

一方、空気は、ガス拡散層 2 4 を介してカソード触媒層 2 2 側に供給される。ガス拡散層 2 4 において、空気中の酸素は、固体高分子膜 2 1 中を移動して来るプロトンと結合して水を生成する ($1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$)。そして、電極／高分子膜接合体 2 0 (特に固体高分子膜 2 1 やカソード触媒層 2 2) は、上記の加湿水及び生成水によって湿潤されるが、電極／高分子膜接合体 2 0 (特に固体高分子膜 2 1 やカソード触媒層 2 2) からは酸化剤チャネル 6 5 を流れる空気中に水分が放散される。

【 0 0 3 0 】

<セル構成についての詳細説明>

次に、電極／高分子膜接合体 2 0 の詳細な構成並びに作用について説明する。

カソード触媒層 2 2 とカソード側セパレータ板 6 0 とに挟まれたガス拡散層 2 4 において、酸化剤ガス (空気) の入口側 (開孔部 6 4 側) から一定の範囲 (図中 2.0 A) では、酸化剤チャネル 6 5 と対向する領域 (チャネル対向部 2 4 A) では、リブ 6 6 と対向する領域 (リブ対向部 2 4 B) と比べて保水性が高くなるように調整されている。

【 0 0 3 1 】

このガス拡散層 2 4 における保水性の調整は、具体的には、チャネル対向部 2

4 Aにおける単位面積当たりの撥水性材料の含有量を、リブ対向部 2 4 Bにおける単位面積当たりの撥水性材料の含有量より小さく設定することによって行う。

ここで、チャンネル対向部 2 4 Aにおける単位面積当たりの撥水性材料の含有量 X_a と、リブ対向部 2 4 Bにおける単位面積当たりの撥水性材料の含有量 X_b との比率については、 X_a / X_b が 0.2 以上 0.9 以下となるように設定することが好ましい。その根拠については実施例 1 で後述する。

【 0 0 3 2 】

図 3 は、上記空気入口側の範囲 2 0 Aにおいて、セルユニット 1 0 を厚み方向（図 1 における xz 平面）で切断した断面を模式的に示す図である。

このようにガス拡散層 2 4 における保水性を調整することによって、以下のような効果を奏する。

チャンネル対向部 2 4 A では、空気がその表面に沿って流通するため、図 3 中に水分蒸発力をグラフで示しているように、リブ対向部 2 4 B と比べて水分が空気中に蒸発しやすい状態にある。特に、空気入口側の範囲 2 0 A においては、出口側の範囲 2 0 B と比べて、酸化剤チャンネル 6 5 を流通する空気が乾燥しているので、チャンネル対向部 2 4 A における水分が蒸発しやすい傾向が大きい。なお、酸化剤チャンネル 6 5 に無加湿の空気が供給される場合にはこの傾向は特に顕著なものとなる。

【 0 0 3 3 】

これに対して、本セルユニット 1 0 では、空気入口側の領域 2 0 A において、ガス拡散層 2 4 は、チャンネル対向部 2 4 A でリブ対向部 2 4 B よりも保水性が高くなるように設定されているので、図 3 中に白抜き矢印に示すように、ガス拡散層 2 4 において、リブ対向部 2 4 B からチャンネル対向部 2 4 A の方へ水分が移動する力が働く。これによって、リブ対向部 2 4 B からチャンネル対向部 2 4 A に水分が補給されることになる。

【 0 0 3 4 】

従って、酸化剤チャンネル 6 5 に対向する部分で固体高分子膜やカソード触媒層が乾燥しやすいという傾向は抑えられ、電極／高分子膜接合体 2 0 における酸化剤チャンネル 6 5 に対向する部分とリブ 6 6 と対向する部分との間で湿潤性が均一

化されることになる。

ところで、一般的に酸化剤チャンネル 6 5 を流通する空気は、空気入口側の領域 2 0 A を通過して出口側の範囲 2 0 B に到るときには水分含有量がかなり大きくなっているため、出口側の範囲 2 0 B では、チャンネル対向部 2 4 A とリブ対向部 2 4 B との水分蒸発力の差は小さい。従って、空気出口側の領域 2 0 B でも、空気入口側の領域 A と同様に保水性の調整を施すと、逆に、チャンネル対向部 2 4 A の方がリブ対向部 2 4 B よりも湿潤となる可能性もある。

【 0 0 3 5 】

この点を考慮すると、湿潤性の均一化を図るために、上述のように空気入口側の領域 2 0 A だけにガス拡散層 2 4 に保水性調整を施すのが好ましいと考えられる。そして、保水性の調整を施す空気入口側の領域 2 0 A の面積は、ガス拡散層 2 4 の全体面積に対して 1 0 % 以上 9 0 % 以下の範囲内に設定することが好ましい。

【 0 0 3 6 】

但し、無加湿の空気を供給する場合など、酸化剤チャンネル 6 5 を流通する空気が出付付近でもかなり乾燥している場合もある。そのような場合は、ガス拡散層 2 4 の全体面積に対して保水性の調整することが好ましいと考えられる。

なお、ガス拡散層 2 4 において、上記のように保水性を領域ごとに調整しても、ガス拡散性はあまり影響を受けないので、ガス拡散層 2 4 の反応領域全体においてガス拡散性の均一性を保つことが可能である。従って、安定性よく優れたセル電圧で発電することが可能となる。

【 0 0 3 7 】

【実施例 1】

上記実施の形態 1 に基づき、以下の仕様で実施例のセル 1 ～ 5 （単セル）を作製すると共に、比較例としてセル 6 ， 7 を作製し、セル電圧測定試験を行った。

【 0 0 3 8 】

【表1】

	ガス拡散層中PTFE含有量		PTFE含有量の 比率 Xa/Xb
	チャネル 対向部Xa	リブ対向部 Xb	
セル1	4	30	0.13
セル2	6	30	0.20
セル3	10	30	0.33
セル4	17	30	0.57
セル5	25	30	0.83
セル6	30	30	1.00
セル7	40	30	1.33

【0039】

固体高分子膜：パーフルオロカーボンスルホン酸膜（Nafion112膜、12cm×12cm、厚さ50μm）

カソード触媒層22及びアノード触媒層23：10cm×10cm、厚さ20μm

ガス拡散層は、カソード側、アノード側とも、カーボンペーパーに、撥水性材料としてのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を含浸させて形成し、10cm×10cm、厚さ200μmとした。

【0040】

但し、セル1～5において、カソード側ガス拡散層の空気入口側領域（全体面積に対して50%）において、表1に示すように、チャネル対向部24AではPTFE含有量Xaを（4、6、10、17、25wt%とし、リブ対向部24BにおけるPTFE含有量Xb（30wt%）と比べて小さく設定した。

カソード側ガス拡散層の空気出口側領域では、P T F E 含有量は一律に 3 0 wt % に設定した。

【 0 0 4 1 】

アノード側ガス拡散層の P T F E 含有量は、いずれも全体領域で一律に 3 0 wt % に設定した。

比較例のセル 6, 7 では、カソード側ガス拡散層のチャンネル対向部 2 4 A におけるフッ素樹脂含有量を 3 0、4 0 wt % の各値に設定した以外は、上記セル 1 ~ 5 と同様に作製した。

【 0 0 4 2 】

以下に各セルの具体的な作製方法を示す。

カソード側ガス拡散層：カーボンペーパー（厚み 2 0 0 μ m）を用意し、このカーボンペーパーを P T F E 分散溶液に浸漬して、3 8 0℃で 1 時間焼成した。この時点での P T F E 含有量は全体領域で一律的に所定の値（セル 1 では 4 wt %、セル 2 では 6 wt %、セル 3 では 1 0 wt %、セル 4 では 1 7 wt %、セル 5 では 2 5 wt %）となるように調整した。

【 0 0 4 3 】

そして、空気入口側領域のチャンネル対向部 2 4 A に相当する領域にだけマスキングシートを置いて、その上から P T F E 分散溶液をスプレー塗布した後、再度 3 8 0℃で 1 時間焼成した。

このとき、空気入口側領域のチャンネル対向部 2 4 A 以外の領域で P T F E 含有量が 3 0 wt % となるように、P T F E 分散溶液塗布量を調整した。

【 0 0 4 4 】

このようにして、セル 1 ~ 5 用のカソード側ガス拡散層を作製した。

セル 6 用のカソード側ガス拡散層は、カーボンペーパーを P T F E 分散溶液に浸漬した後に 3 8 0℃で 1 時間焼成することによって作製した。

セル 7 用のカソード側ガス拡散層は、セル 6 用のカソード側ガス拡散層と同じものに、更に、空気入口側領域のチャンネル対向部 2 4 A に相当する部分だけを開口したマスキングシートを置いて、その上から P T F E 分散溶液をスプレー塗布した後、再度 3 8 0℃で 1 時間焼成した。

【 0 0 4 5 】

このとき、P T F E 分散溶液塗布量は、空気入口側領域のチャネル対向部における P T F E 含有量が 4 0 wt % となるように調整した。

以下の工程は、セル 1 ～ 7 において共通である。

アノード側のガス拡散層：カーボンペーパー（厚み 2 0 0 μ m）を用意し、P T F E 分散溶液に浸漬した後、3 8 0 $^{\circ}$ C で 1 時間焼成した。これにより、P T F E 含有量が 3 0 wt % のアノード側のガス拡散層を作製した。

【 0 0 4 6 】

カソード触媒層およびアノード触媒層の形成：P t 担持カーボン粉末、Nafion 溶液、P T F E 分散溶液を、P t 担持カーボン粉末と Nafion と P T F E の重量比が 1 0 0 : 2 0 : 1 0 となる割合で混合してスラリーを作製した。このスラリーを、前記各ガス拡散層に厚さ 2 0 μ m で塗布することによって、カソード触媒層およびアノード触媒層を形成した。

【 0 0 4 7 】

上記のように触媒層を形成したガス拡散層（アノード及びカソード）を、固体高分子膜を介挿して重ね、1 5 0 $^{\circ}$ C - 6 0 s e c の条件でホットプレスすることによってセル 1 ～ 7 を作製した。

（セル電圧測定試験）

このように作製した実施例及び比較例の各セル 1 ～ 7 を、以下の条件で運転し、セル電圧（電圧が安定したときの値）を測定した。

【 0 0 4 8 】

電流密度：0.5 A / c m ²

セル内運転温度：8 0 $^{\circ}$ C

燃料ガス：純水素

酸化剤ガス：空気

燃料ガス利用率：7 0 %

酸化剤ガス利用率：4 0 %

図 4 は、各セルのセル電圧測定値を示すものであって、空気入口側領域におけるリブ対向部 2 4 B の P T F E 含有量 X b に対するチャネル対向部 2 4 A における

る P T F E 含有量 X_a の比率 (X_a / X_b) と、セル電圧 (mV) との関係を示す特性図である。

【0049】

考察：

図4では、セル2～5は、セル6、7と比べて、高いセル電圧が得られており、比率 (X_a / X_b) を0.2～0.8の範囲に設定するのが好ましいことがわかる。

これは、セル2～5では、カソード側ガス拡散層において、比率 (X_a / X_b) を0.2～0.8の範囲に設定しているので、チャンネル対向部24Aの保水性がリブ対向部24Bの保水性と比べて適度に大きくなっており、それによって、チャンネル対向部24Aとリブ対向部24Bとで固体高分子膜及び電極層の湿潤が均一化されているのに対して、セル6、7においては、このような湿潤性均一化の作用がないためと考えられる。

【0050】

なお、セル2～5と比べてセル1では、セル電圧がかなり低い。これは、セル1では、空気入口側領域におけるチャンネル対向部24Aのフッ素樹脂含有量がかなり少ないので、この部分に水が滞留してガス拡散性が極端に損なわれたためと考えられる。

また、別の実験によって、保水性を調整する範囲について調べたところ、カソード側のガス拡散層の空気入口側端部から出口側にかけて10wt%未満であると十分な撥水性が得られず、逆に90wt%を超えるとガス拡散性が極端に失われる影響があることが明らかになっている。

【0051】

このことから、カソード側のガス拡散層の空気入口側におけるフッ素樹脂含有量は10～90wt%の範囲が望ましいと考えられる。

〔実施の形態2〕

図5は、本実施形態にかかるセルユニットを、空気入口側の範囲において、厚み方向に切断した断面を模式的に示す図である。

【0052】

本実施形態のセルユニット 1 1 0 は、電極／高分子膜接合体 1 2 0 におけるカソード側ガス拡散層 1 2 4 の構成が上記実施形態 1 のカソード側ガス拡散層 2 4 と異なっている以外は、実施の形態 1 の図 1 に示すセルユニット 1 0 と同様の構成である。

本実施形態のカソード側ガス拡散層 1 2 4 においては、カーボンペーパーをはじめとする導電性多孔質材料に、ガスの拡散性を確保するため撥水性材料が添加されたものを用いている点は上記ガス拡散層 2 4 と同様であるが、カソード触媒層 2 2 と対向する側には、カーボン粒子に撥水性材料が混合添加された混合物が塗布されることによって、保水性調整層 1 2 5 が形成されている。

【 0 0 5 3 】

この保水性調整層 1 2 5 は、カーボン粒子が混合されているため保水性に優れており、カソード触媒層 2 2 に隣接してこの保水性調整層 1 2 5 が存在するため、固体高分子膜 2 1 及びカソード触媒層 2 2 は安定して湿潤状態に保たれることになる。

本実施形態では、空気入口側の領域 2 0 A において、この保水性調整層 1 2 5 に保水性調整を施している。即ち、空気入口側の領域 2 0 A において、酸化剤チャンネル 6 5 と対向する部分（チャンネル対向部 1 2 5 A）では、リブ 6 6 と対向する部分（リブ対向部 1 2 5 B）と比べて保水性が高くなるように調整している。

【 0 0 5 4 】

このような保水性調整層 1 2 5 における保水性の調整は、具体的には、チャンネル対向部 1 2 5 A には比表面積が大きいカーボン粒子を用い、リブ対向部 1 2 5 B には比表面積が小さいカーボン粒子を用いることによってなされている。

一般的に、比表面積が大きいカーボン粒子ほどその保水性（一定重量のカーボン粉末に含ませることができる水の量）が高いので、上記のように保水性調整層 1 2 5 に用いるカーボン材料の比表面積を規定することによって、チャンネル対向部 1 2 5 A ではリブ対向部 1 2 5 B と比べてより保水性を高くすることができる。

【 0 0 5 5 】

このように保水性が調整された保水性調整層 1 2 5 をカソード側ガス拡散層 1

24が備えることによって、上記実施の形態1で説明したのと同様の効果を奏する。即ち、酸化剤チャンネル65に対向する部分とリブ66に対向する部分とで、固体高分子膜及び触媒層の湿潤度を均一化することができる。

なお、保水性調整層125におけるカーボン材料の比表面積を変えても、ガス透過性はあまり影響されないので、保水性調整層125における反応領域全体でガス透過性の均一性を保つことは可能である。

【0056】

〔実施例2〕

上記実施の形態2に基づき、カソード側ガス拡散層以外は上記実施例1と同様の仕様で、実施例のセル8～10を作製すると共に、比較例としてセル11、12を作製し、セル電圧測定試験を行った。

【0057】

【表2】

	カーボンの比表面積(m ² /g)		カーボン比表面積の比率 Y _a /Y _b
	チャンネル 対向部Y _a	リブ対向部 Y _b	
セル8	1270	254	5.00
セル9	800	254	3.15
セル10	343	254	1.35
セル11	254	254	1.00
セル12	56	254	0.22

【0058】

セル8～10のカソード側ガス拡散層は、カーボンペーパーに、撥水性材料としてPTFEを含浸させて形成し（PTFE含有量は一律的に30wt%）、10cm×10cm、厚さ200μmとしたものの表面に、カーボン粉末とPTFE

からなる混合物が塗布されて保水性調整層が形成された構成であるが、当該保水性調整層の空気入口側領域（全体面積に対して50%）において、表2に示す通り、チャンネル対向部125Aには、リブ対向部125Bと比べて、比表面積の大きいカーボン粉末を用いて保水性を高くした。

【0059】

なお、保水性調整層を形成する混合物中のPTFE含有量は30wt%で共通に設定した。

また、表2に示すように、比較例のセル11では、保水性調整層において、チャンネル対向部125Aとリブ対向部125Bとに用いるカーボン粉末の比表面積を同等に設定し、比較例のセル12では、保水性調整層125において、チャンネル対向部125Aでは、リブ対向部125Bと比べて用いるカーボン粉末の比表面積を小さく設定することによって保水性を低くした。そして、それ以外は、上記セル8～10と同様に作製した。

【0060】

以下に各セルの具体的な作製方法を示す。

カソード側ガス拡散層：カーボンペーパー（厚み $200\mu\text{m}$ ）を用意し、このカーボンペーパーをPTFE分散溶液に浸漬して、 380°C で1時間焼成した。この時点でのPTFE含有量は全体領域で一律に30wt%となるよう調整した。

比表面積 $254\text{m}^2/\text{g}$ のカーボン粉末とPTFE分散溶液とを混合して混合物スラリー（固形分中のPTFE含有量は30wt%）を作製した。そして、空気入口側領域におけるチャンネル対向部124Aに相当する領域にだけマスキングシートを置いて、その上から、この混合分散液を塗布した。

【0061】

次に、比表面積が1270、800、343、254、 $56\text{m}^2/\text{g}$ の各値を有するカーボン粉末とPTFE分散溶液とを混合した混合物スラリー（固形分中のPTFE含有量は30wt%）を作製した。そして、空気入口側領域におけるチャンネル対向部125Aに相当する領域だけを開口したマスキングシートを置いて、その上から、この各混合物スラリーを塗布した後、 380°C で1時間焼成した。

【0062】

このようにして、セル 8 ～ 1 2 用のカソード側ガス拡散層を作製した。そして、作製したカソード側ガス拡散層を用いて、上記実施例 1 と同様にセル 8 ～ 1 2 を作製した。

(セル電圧測定試験)

このように作製した実施例及び比較例の各セルについて、上記実施例 1 におけるセル電圧測定試験と同じ条件でセル電圧を測定した。

【 0 0 6 3 】

図 6 は、各セルのセル電圧測定値を示すものであって、空気入口側領域において、リブ対向部 1 2 5 A に用いたカーボン粉末の比表面積 Y_b に対するチャンネル対向部 1 2 5 B に用いたカーボン粉末の比表面積 Y_a の比率 (Y_a / Y_b) と、セル電圧 (mV) との関係を示す特性図である。

考察：

図 6 から、セル 8 ～ 1 0 は、セル 1 1, 1 2 と比べて、高いセル電圧が得られていることがわかる。

【 0 0 6 4 】

これは、セル 8 ～ 1 0 では、保水性調整層 1 2 5 の空気入口側領域において、上記比表面積の比率 Y_a / Y_b を 1. 3 5 ～ 5 の範囲に設定することによって、チャンネル対向部 1 2 5 A の保水性がリブ対向部 1 2 5 B の保水性に対して適度に大きくなっており、それによって、セル 8 ～ 1 0 においては、チャンネル対向部 1 2 5 A とリブ対向部 1 2 5 B とで固体高分子膜及び電極層の湿潤が均一化されているのに対して、セル 1 1, 1 2 においては、このような湿潤性均一化の作用がないためと考えられる。

【 0 0 6 5 】

〔実施の形態 3〕

本実施形態のセルユニットは、実施の形態 2 のセルユニット 1 1 0 と同様の構成であるが、保水性調整層 1 2 5 における保水性の調整方法が異なっている。

即ち、上記実施の形態 2 では、保水性調整層 1 2 5 におけるチャンネル対向部 1 2 4 A とリブ対向部 1 2 5 B との保水性を調整するのに、チャンネル対向部 1 2 5 A とリブ対向部 1 2 5 B とで用いるカーボン粉末の比表面積を調整することによ

って行ったが、本実施形態では、カーボン粉末に対する撥水性材料の添加量を、チャンネル対向部 1 2 5 A ではリブ対向部 1 2 5 B よりも少なく設定することによって行う。

【 0 0 6 6 】

これによっても、上記実施の形態 1 で説明したのと同様、酸化剤チャンネル 6 5 と対向する部分で固体高分子膜やカソード触媒層が乾燥しやすいという傾向が抑えられ、電極／高分子膜接合体 1 2 0 における酸化剤チャンネル 6 5 に対向する部分とリブ 6 6 と対向する部分との間で湿潤性が均一化されることになる。

〔実施例 3〕

上記実施の形態 3 に基づき、カソード側ガス拡散層 1 2 4 以外は上記実施例 1 と同様の仕様で、実施例のセル 1 3 ～ 1 7 を作製すると共に、比較例としてセル 1 8, 1 9 を作製し、セル電圧測定試験を行った。

【 0 0 6 7 】

【表 3】

	保水性調整層中の PTFE 含有量		PTFE 含有量の 比率 Z_a/Z_b
	チャンネル 対向部 Z_a	リブ対向部 Z_b	
セル 13	4	30	0.13
セル 14	6	30	0.20
セル 15	10	30	0.33
セル 16	17	30	0.57
セル 17	25	30	0.83
セル 18	30	30	1.00
セル 19	40	30	1.33

【 0 0 6 8 】

セル 1 3 ~ 1 7 のカソード側ガス拡散層は、カーボンペーパーに、撥水性材料としての P T F E を含浸させて形成し (P T F E 含有量は一律的に 3 0 wt %) 、
1 0 c m × 1 0 c m 、厚さ 2 0 0 μ m としたものの表面に、カーボン粉末と P T F E 樹脂からなる混合物が塗布されて保水性調整層が形成された構成であるが、
当該保水性調整層の空気入口側領域 (全体面積に対して 5 0 %) において、表 3
に示すように、チャンネル対向部 1 2 5 A ではリブ対向部 1 2 5 B と比べて P T F E 樹脂の含有量を小さく設定して保水性を高くした。

【 0 0 6 9 】

また、表 3 に示すように、比較例のセル 1 8 では、保水性調整層 1 2 5 において、
チャンネル対向部 1 2 5 A とリブ対向部 1 2 5 B とで P T F E 含有量を同等に
設定し、比較例のセル 1 9 では、保水性調整層 1 2 5 において、チャンネル対向部
1 2 5 A では、リブ対向部 1 2 5 B と比べて P T F E 含有量を大きく設定すること
によって、保水性を低く設定した。そして、それ以外は、上記セル 1 3 ~ 1 7
と同様に作製した。

【 0 0 7 0 】

以下に各セルの具体的な作製方法を示す。

カソード側ガス拡散層：カーボンペーパー (厚み 2 0 0 μ m) を用意し、この
カーボンペーパーを P T F E 分散溶液に浸漬して、3 8 0 $^{\circ}$ C で 1 時間焼成した。こ
の時点での P T F E 含有量は全体領域で一律的に 3 0 wt % となるよう調整した。

比表面積 2 5 4 m² / g のカーボン粉末と P T F E 分散溶液とを混合して混合
物スラリー (固形分中の P T F E 含有量は 3 0 wt %) を作製した。そして、空気入
口側領域におけるチャンネル対向部 1 2 5 A に相当する領域にだけマスキングシー
トを置いて、その上から、この混合分散液を塗布した。

【 0 0 7 1 】

次に、比表面積 2 5 4 m² / g のカーボン粉末と P T F E 分散溶液とを混合し
、固形分中の P T F E 含有量を 4 、 6 、 1 0 、 1 7 、 2 5 、 3 0 、 4 0 wt % の各
値に設定した混合物スラリーを作製した。そして、空気入口側領域におけるチャネ
ル対向部 1 2 5 A に相当する部分だけを開口したマスキングシートを置いて、そ
の上から、上記各混合物スラリーをそれぞれ塗布した後、3 8 0 $^{\circ}$ C で 1 時間焼成し

た。

【 0 0 7 2 】

このようにして、セル 1 3 ～ 1 9 用のカソード側ガス拡散層を作製した。そして、作製したカソード側ガス拡散層を用いて、上記実施例 1 と同様にセル 1 3 ～ 1 9 を作製した。

（セル電圧測定試験）

このように作製した実施例及び比較例の各セルについて、上記実施例 1 におけるセル電圧測定試験と同じ条件でセル電圧を測定した。

【 0 0 7 3 】

図 7 は、各セルのセル電圧測定値を示すものであって、保水性調整層 1 2 5 の空気入口側領域において、リブ対向部 1 2 5 に含まれる P T F E 含有率 Z_b に対するチャンネル対向部 1 2 5 B に含まれる P T F E 含有率 Z_a の比率 (Z_a / Z_b) と、セル電圧 (mV) との関係を示す特性図である。

考察：

図 7 から、セル 1 4 ～ 1 7 は、セル 1 8, 1 9 と比べて、高いセル電圧が得られており、保水性調整層 1 2 5 において、チャンネル対向部 1 2 5 A におけるフッ素樹脂含有量をリブ対向部 1 2 5 B におけるフッ素樹脂含有量に対して 0. 2 ～ 0. 8 の範囲内に設定することが好ましいことがわかる。

【 0 0 7 4 】

これは、セル 1 4 ～ 1 7 では、保水性調整層 1 2 5 の空気入口側領域において、チャンネル対向部 1 2 5 A における P T F E 含有量をリブ対向部 1 2 5 B における P T F E 含有量に対して 0. 2 ～ 0. 8 の範囲内に設定することによって、チャンネル対向部 1 2 5 A の保水性がリブ対向部 1 2 5 B の保水性に対して適度に大きくなっており、それによって、チャンネル対向部 1 2 5 A とリブ対向部 1 2 5 B とで固体高分子膜及び電極層の湿潤が均一化されているのに対して、セル 1 8, 1 9 においては、このような湿潤性均一化の作用がないためと考えられる。

【 0 0 7 5 】

なお、セル 1 4 ～ 1 7 と比べてセル 1 3 では、セル電圧がかなり低い。これは、セル 1 3 では、空気入口側領域におけるチャンネル対向部 1 2 5 A で保水性調整

層中の P T F E 樹脂含有量がかなり少ないので、この部分に水が滞留してガス拡散性が極端に損なわれたためと考えられる。

〔実施の形態 4〕

図 8 は、本実施形態にかかるセルユニットを、空気入口側の範囲において、厚み方向に切断した断面を模式的に示す図である。

【0076】

本実施形態のセルユニット 210 は、実施の形態 1 の図 1 に示すセルユニット 10 と同様の構成であるが、電極／高分子膜接合体 220 において、カソード側ガス拡散層 24 とカソード触媒層 22 との間に、イオン交換体からなる中間保水層 26 が設けられており、この中間保水層 26 において、チャネル対向部及びリブ対向部の保水性が調整されている点が異なっている。

【0077】

本実施形態のカソード側ガス拡散層 24 は、カーボンペーパーをはじめとする導電性多孔質材料に、ガスの拡散性を確保するため全体に均一的に撥水性材料が添加されたものを用いる。

そして、このカソード側ガス拡散層 24 におけるカソード触媒層 22 側の表面上で、空気入口側の領域 20A には、イオン交換樹脂が塗布されることによって中間保水層 26 が積層されている。

【0078】

この中間保水層 26 は、イオン交換樹脂で形成されているため保水性に優れており、カソード触媒層 22 に隣接してこの中間保水層 26 が存在するため、固体高分子膜 21 及びカソード触媒層 22 は安定して湿潤状態に保たれることになる。

また、酸化剤チャネル 65 と対向する部分（チャネル対向部 26A）では、リブ 66 と対向する部分（リブ対向部 26B）と比べて保水性が高くなるように調整している。

【0079】

このような中間保水層 26 における保水性の調整は、具体的には、チャネル対向部 26A においてはイオン交換樹脂の塗布量を大きくし、リブ対向部 26B に

においてはイオン交換樹脂の塗布量を小さくする（もしくは、リブ対向部 2 6 B にはイオン交換樹脂を塗布しない。）ことによってなすことができる。

或は、チャンネル対向部 2 6 A においては、イオン交換容量が大きいイオン交換樹脂を用い、リブ対向部 2 6 B においてはイオン交換容量が小さいイオン交換樹脂を用いることによってなすことができる。

【 0 0 8 0 】

上記のようにカソード触媒層 2 2 とカソード側ガス拡散層 2 4 との間に、保水性が調整された中間保水層 2 6 を設けることによって、上記実施の形態 1 で説明したのと同様の効果を奏する。即ち、酸化剤チャンネル 6 5 に対向する部分とリブ 6 6 に対向する部分とで、固体高分子膜 2 1 及びカソード触媒層 2 2 の湿潤度を均一化することができる。

【 0 0 8 1 】

なお、中間保水層 2 6 を設ける空気入口側の領域 2 0 A の面積については、実施の形態 1 で説明したのと同様の理由で、ガス拡散層 2 4 の全体面積に対して 1 0 % 以上 9 0 % 以下の範囲内に設定することが好ましい。

〔実施例 4〕

上記実施の形態 2 に基づき、カソード側ガス拡散層の表面上にイオン交換樹脂を塗布して中間保水層を形成すること以外は上記実施例 1 と同様の仕様で、実施例のセル 2 0, 2 1 を作製し、セル電圧測定試験を行った。

【 0 0 8 2 】

セル 2 0, 2 1 のカソード側ガス拡散層は、カーボンペーパーに、撥水性材料として P T F E を含浸させ、3 8 0 ℃ で 1 時間焼成することによって形成し（P T F E 含有量は一律的に 3 0 wt %）、1 0 c m × 1 0 c m、厚さ 2 0 0 μ m とした。

セル 2 0 においては、このカソード側ガス拡散層の表面に、空気入口側領域（全体面積に対して 5 0 %）において、チャンネル対向部 2 6 A に相当する部分だけを開口したマスキングシートを置いて、その上から、イオン交換容量 1. 0 m e q. / g のイオン交換樹脂（アルコール溶液）を塗布し、8 0 ℃ で 2 0 分間乾燥させてアルコールを除去した。この時、チャンネル対向部 2 6 A におけるイオン交

換樹脂の塗布量は 0.06 mg/cm^2 とした。

【0083】

これによってカソード側ガス拡散層の上に形成される中間保水層 26 は、チャネル対向部 26 A にだけイオン交換樹脂が塗布され、リブ対向部 26 B にはイオン交換樹脂が塗布されていない。従って、この中間保水層 26 において、チャネル対向部 26 A ではリブ対向部 26 B よりも保水性が高くなる。

セル 21 においては、先ず、上記セル 20 と同様にして、カソード側ガス拡散層の表面の空気入口側領域（全体面積に対して 50%）において、チャネル対向部 26 A に相当する部分に、イオン交換容量 1.0 meq./g のイオン交換樹脂を塗布量 0.06 mg/cm^2 で塗布した。次に、カソード側ガス拡散層の表面の空気入口側領域（全体面積に対して 50%）において、リブ対向部 26 B に相当する部分だけ開口したマスキングシートを置いて、その上から、イオン交換容量 0.91 meq./g のイオン交換樹脂（アルコール溶液）を塗布し、80℃で20分間乾燥させてアルコールを除去した。リブ対向部 26 B におけるイオン交換樹脂の塗布量も 0.06 mg/cm^2 とした。

【0084】

これによってカソード側ガス拡散層の上に形成される中間保水層 26 は、チャネル対向部 26 A にイオン交換容量の比較的大きいイオン交換樹脂が塗布され、リブ対向部 26 B にはイオン交換容量の比較的小さいイオン交換樹脂が塗布されている。従って、この中間保水層 26 において、チャネル対向部 26 A ではリブ対向部 26 B よりも保水性が高くなる。

【0085】

（比較例）

また、比較例として、カソード側ガス拡散層の表面の空気入口側領域（全体面積に対して 50%）において、イオン交換容量 1.0 meq./g のイオン交換樹脂を均一的に塗布して中間保水層を形成し、それ以外は、上記セル 20, 21 と同様にしてセル 22～29 を作製した。

【0086】

ここで、セル 22～29 におけるイオン交換樹脂の塗布量は、表 4 に示す値に

設定した。

【 0 0 8 7 】

【表 4】

	イオン交換樹脂塗布量・イオン交換容量	
	チャンネル対向部	リブ対向部
セル 2 0	0. 0 6 mg/cm ² 1. 0meq. / g	0
セル 2 1	0. 0 6 mg/cm ² 1. 0meq. / g	0. 0 6 mg/cm ² 0. 91meq. / g
セル 2 2	0. 0 1 mg/cm ²	1. 0meq. / g
セル 2 3	0. 0 2 mg/cm ²	1. 0meq. / g
セル 2 4	0. 0 4 mg/cm ²	1. 0meq. / g
セル 2 5	0. 0 6 mg/cm ²	1. 0meq. / g
セル 2 6	0. 0 8 mg/cm ²	1. 0meq. / g
セル 2 7	0. 1 mg/cm ²	1. 0meq. / g
セル 2 8	0. 1 2 mg/cm ²	1. 0meq. / g
セル 2 9	0. 1 5 mg/cm ²	1. 0meq. / g
セル 3 0	0	

【 0 0 8 8 】

なお、セル 3 0 は、イオン交換樹脂を塗布しない（中間保水層を形成しない）
以外は、上記セル 2 0、2 1 と同様にして作製したものである。

（セル電圧測定試験）

このように作製した実施例及び比較例の各セルについて、次の条件でセル電圧
を測定した。

【 0 0 8 9 】

電流密度：0. 5 A / c m²

セル内運転温度：8 0 ℃

燃料ガス：純水素

酸化剤ガス：空気

燃料ガス利用率：7 0 %

酸化剤ガス利用率：4 0 %

ガス加湿温度：燃料側は 8 0 ℃、酸化剤側は無加湿

その結果、実施例のセル 2 0 ではセル電圧測定値が 6 3 2 mV、セル 2 1 ではセル電圧測定値が 6 4 3 mV であった。

【0 0 9 0】

比較例のセル 2 5 ではセル電圧測定値が 6 3 4 mV であった。

図 9 は、比較例の各セルのセル電圧測定値を示すものである。

考察：

図 9 から、イオン交換樹脂の塗布量が $0.02 \sim 0.12 \text{ mg/cm}^2$ であるセル 2 3 \sim 2 8 は、イオン交換樹脂の塗布量が 0.01 mg/cm^2 以下であるセル 2 2、3 0 あるいはイオン交換樹脂の塗布量が 0.15 mg/cm^2 であるセル 2 9 と比べて高いセル電圧が得られていることがわかる。

【0 0 9 1】

これは、酸化剤側を無加湿で運転した場合、中間保水層がないと電極／高分子膜接合体から水分がたくさん蒸発することによって高いセル電圧を得にくいのに対して、適度な保水力を持つ中間保水層を設けると水分の蒸発が抑えられるためセル電圧が得られることを示している。

また、中間保水層のイオン交換樹脂の塗布量が大きすぎても高いセル電圧が得られにくいことも示しているが、これは、イオン交換樹脂自体は非導電性なので、イオン交換樹脂の塗布量が大きすぎると、カソード触媒層とガス拡散層との間の電気抵抗が大きくなるためと考えられる。

【0 0 9 2】

次に、実施例のセル 2 0 と比較例のセル 2 5 とを比べると、セル 2 0 のイオン交換樹脂の総塗布量はセル 2 5 の半分程度であるが、同等のセル電圧が得られている。また、実施例のセル 2 0 と比較例のセル 2 3 やセル 2 4 と比べると、イオン交換樹脂の総塗布量は同等であるが、セル 2 0 の方がセル 2 3 やセル 2 4 よりも高いセル電圧が得られている。

【0 0 9 3】

これは、実施例のセル 2 4 では、空気入口側領域において、中間保水層のチャネル対向部の保水性がリブ対向部の保水性に対して適度に大きくなっており、それによって、チャネル対向部とリブ対向部とで固体高分子膜及び電極層の湿潤が

均一化されているのに対して、比較例のセルにおいては、このような湿潤性均一化の作用がないためと考えられる。

【 0 0 9 4 】

〔実施の形態 5〕

図 1 0 は、本実施形態にかかるセルユニットを、空気入口側の範囲において、厚み方向に切断した断面を模式的に示す図である。

本実施形態のセルユニット 3 1 0 では、電極／高分子膜接合体 2 2 0 におけるカソード側ガス拡散層 3 2 4 には保水性の調整を施さず、カソード触媒層 3 2 2 に保水性の調整を施している以外は、実施の形態 1 の図 1 に示すセルユニット 1 0 と同様の構成である。

【 0 0 9 5 】

本実施形態のカソード触媒層 3 2 2 は、上記カソード触媒層 2 2 と同様に白金系触媒担持カーボンによって形成されているが、酸化剤チャンネル 6 5 と対向するチャンネル対向部 3 2 2 A では、リブ 6 6 と対向するリブ対向部 3 2 2 B と比べて保水性を高く設定している。

このカソード触媒層 3 2 2 における保水性の調整は、具体的には、チャンネル対向部 3 2 2 A には触媒担持体として比表面積が大きいカーボン粒子（保水性の大きいカーボン粒子）を用い、リブ対向部 3 2 2 B には比表面積が小さいカーボン粒子（保水性の小さいカーボン粒子）を用いることによってなされている。

【 0 0 9 6 】

そして、このように保水性が調整されたカソード触媒層 3 2 2 を備えることによって、上記実施の形態 1 で説明したのと同様の効果を奏する。

即ち、酸化剤チャンネル 6 5 に対向する部分とリブ 6 6 に対向する部分とで、固体高分子膜及び触媒層の湿潤度を均一化することができる。

〔実施例 5〕

上記実施の形態 5 に基づき、カソード触媒層 3 2 2 及びカソード側ガス拡散層 3 2 4 以外は上記実施例 1 と同様の仕様で、実施例 5 のセルを作製した。

【 0 0 9 7 】

本実施例のカソード側ガス拡散層 3 2 4 は、カーボンペーパーに、撥水性材料

としての P T F E を含浸させて形成し (P T F E 含有量は均一的に 3 0 wt %) 、
1 0 c m × 1 0 c m 、厚さ 2 0 0 μ m としたものをを用いた。

またカソード触媒層 3 2 2 は、何れの領域でも、P t 担持カーボン粉末と N a f i
o n と P T F E の重量比は 1 0 0 : 2 0 : 1 0 で共通であるが、チャンネル対向部 3
2 2 A に担持体として用いられているカーボン粉末は比表面積が $8 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$
であるのに対して、リブ対向部 3 2 2 B に担持体として用いられているカーボン
粉末は比表面積が $2 5 4 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【 0 0 9 8 】

以下にセルの具体的な作製方法を示す。

比表面積 $2 5 4 \text{ m}^2 / \text{g}$ のカーボン粉末に白金担持させて P t 担持カーボン粉
末を作製し、この P t 担持カーボン粉末と N a f i o n 溶液と P T F E とを、P t 担持
カーボン粉末と N a f i o n と P T F E の重量比が 1 0 0 : 2 0 : 1 0 となるように混
合し、混合スラリー A を作製した。

【 0 0 9 9 】

また、比表面積 $8 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ のカーボン粉末に白金担持させて P t 担持カー
ボン粉末を作製し、この P t 担持カーボン粉末と N a f i o n 溶液と P T F E とを、P
t 担持カーボン粉末と N a f i o n と P T F E の重量比が 1 0 0 : 2 0 : 1 0 となるよ
うに混合し、混合スラリー B を作製した。

そして、撥水性材料を含浸させたカーボンペーパー (カソード側ガス拡散層)
に対して、空気入口側領域におけるチャンネル対向部 3 2 2 A に相当する領域だけ
開口したマスキングシートを置いて、その上から、混合スラリー B を塗布した。

【 0 1 0 0 】

次に、空気入口側領域におけるリブ対向部 3 2 2 B に相当する部分だけを開口
したマスキングシートを置いて、その上から、混合物スラリー A を塗布すること
によって、カソード触媒層 3 2 2 を形成した。

そして、このように作製したカソード側ガス拡散層にカソード触媒層を形成し
たものをを用いて、上記実施例 1 と同様にしてセルを作製した。

【 0 1 0 1 】

このように作製した実施例のセルと、カソード触媒層のチャンネル対向部 3 2 2

Aとリブ対向部322Bとで用いるカーボン比表面積の調整を施していない比較例セルとを、上記実施例1と同様にしてセル電圧測定試験を行ったところ、実施例セルの方が高いセル電圧が得られた。

〔実施の形態6〕

本実施形態のセルユニットは、実施の形態5のセルユニット310と同様の構成であるが、カソード触媒層322における保水性の調整方法が異なっている。

【0102】

即ち、上記実施の形態5では、カソード触媒層322におけるチャンネル対向部322Aとリブ対向部322Bとの保水性を調整をするのに、チャンネル対向部322Aとリブ対向部322Bとで担持体として用いるカーボン材料の比表面積を調整することによって行ったが、本実施形態では、カソード触媒層322に添加するイオン交換体の添加量を、チャンネル対向部322Aではリブ対向部322Bよりも大きくすることによって行う。

【0103】

これによっても、酸化剤チャンネル65が対向する部分で固体高分子膜やカソード触媒層が乾燥しやすいという傾向が抑えられ、電極／高分子膜接合体320における酸化剤チャンネル65に対向する部分とリブ66と対向する部分との間で湿潤性が均一化されることになる。

〔実施例6〕

上記実施の形態6に基づき、カソード触媒層322以外は上記実施例5と同様の仕様でセルを作製した。

【0104】

本実施例のカソード触媒層322は、何れの領域でも、担持体として用いられているカーボン粉末の比表面積は $254\text{ m}^2/\text{g}$ と共通であるが、チャンネル対向部322Aにおいては、Pt担持カーボン粉末とNafionとPTFEの重量比が100:40:10であるのに対して、リブ対向部322Bでは、Pt担持カーボン粉末とNafionとPTFEの重量比が100:20:10である。

【0105】

以下にセルの具体的な作製方法を示す。

上記実施例 5 で説明したのと同様の混合スラリー A を作製した。

また、比表面積 $254 \text{ m}^2/\text{g}$ のカーボン粉末に白金担持させて Pt 担持カーボン粉末を作製し、この Pt 担持カーボン粉末と Nafion 溶液と PTFE とを、Pt 担持カーボン粉末と Nafion と PTFE の重量比が 100 : 40 : 10 となるように混合し、混合スラリー C を作製した。

【0106】

そして、撥水性材料を含浸させたカーボンペーパー（カソード側ガス拡散層）に対して、空気入口側領域におけるチャンネル対向部 322A に相当する領域だけを開口したマスキングシートを置いて、その上から、混合スラリー C を塗布した。

次に、空気入口側領域におけるリブ対向部 322B に相当する部分だけを開口したマスキングシートを置いて、その上から、混合物スラリー A を塗布することによって、カソード触媒層 322 を形成した。

【0107】

そして、このように作製したカソード側ガス拡散層にカソード触媒層を形成したものをを用いて、上記実施例 1 と同様にしてセルを作製した。

このように作製した実施例のセルと、カソード触媒層のチャンネル対向部 322A とリブ対向部 322B とで Nafion 量の調整を施していない比較例のセルとを、上記実施例 1 と同様にしてセル電圧測定試験を行ったところ、実施例のセルの方が高いセル電圧が得られた。

【0108】

〔変形例など〕

* 上記実施の形態 2, 3 では、保水性調整層 125 を、カソード側ガス拡散層 124 のカソード触媒層 22 と対向する側にのみ設けた例を示したが、保水性調整層 125 を設ける位置はこれに限らず、ガス流路側に設けても、或いはガス拡散層の厚み方向全域に設けてもよい。

* 実施の形態 1 と同様、実施の形態 2 ~ 6 においても、湿潤性を均一化する効果を得るためには、カソード側ガス拡散層或はカソード触媒層、もしくは中間保水層において、酸化剤の入口側端部から出口側に向かう一定割合（好ましくはカソード側ガス拡散層或はカソード触媒層における酸化剤の入口側端部から出口側端

部までの全領域の面積に対して 1 0 % ~ 9 0 % の領域) に対して、チャンネル対向部とリブ対向部との間で上記のように保水性調整を行うことが好ましい。

* 上記各実施の形態においては、カソード側ガス拡散層やカソード触媒層において、酸化剤ガス入口側の端部から一定範囲の領域において保水性の調整を施す例を示したが、このように保水性の調整を施す範囲は、酸化剤ガス入口側に寄っていれば、酸化剤ガス入口側端部から少し離れたところに施しても、同様の効果を奏する。

* 上記実施の形態 1 ~ 6 に示したカソード側ガス拡散層或はカソード触媒層に対する保水性調整方法は、その 2 つ以上を組み合わせることも可能である。

* 実施の形態 2 においては、カソード側ガス拡散層だけに、カーボン粉末と撥水性材料を混合した混合物からなる保水性調整層を形成する例を示したが、アノード側ガス拡散層にもカーボン粉末と撥水性材料を混合した混合物からなる保水性調整層を形成してもよく、固体高分子膜に対するより高い保湿効果が期待できる。

* 上記各実施の形態では、酸化剤ガスと燃料ガスの流れが平行なセルユニットに基づいて説明したが、セルユニットの構成はこれに限定されず、例えばカソード側とアノード側の各セパレータ板のチャンネルが直交する構成のセルユニットであってもよい。

* 上記実施の形態で説明したチャンネル対向部とリブ対向部との間における保水性の調整に加えて更に、空気入口側領域 2 0 A おいて、空気出口側領域 2 0 B と比べてガス拡散層の撥水性が高くなるよう、撥水性材料の含有量を調整することも可能である。

【 0 1 0 9 】

このような空気入口側領域及び出口側領域の調整を組み合わせれば、空気入口側領域 2 0 A で、空気出口側領域 2 0 B と比べて水分蒸発が抑制されるので、空気入口側と出口側との間における固体高分子膜及び触媒層の湿潤性も均一化できる。

* 上記実施の形態においては、燃料ガスを用いて発電する一般的な固体高分子型燃料電池を例にとって説明したが、本発明は、燃料ガスの代りにメタノールをア

ノード側に直接供給しながら発電するDMFCに適用することも可能である。

【0110】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明は、固体高分子膜にアノード及びカソードを配してなるセルを備えた燃料電池において、カソード触媒層とカソード側プレートとの間に介挿されるガス拡散層及びカソード触媒層の少なくとも一方を、酸化剤流路と対向する領域で、リブと対向する領域と比べて保水性が高くなるように構成することによって、或は、カソード側ガス拡散層とカソード触媒層との間にイオン交換体を含む中間保水層を介挿させ、その中間保水層において、酸化剤流路と対向する領域で、リブと対向する領域と比べて保水性が高くなるよう調整することによって、固体高分子膜及び電極触媒層を、酸化剤ガス流路に対向する領域とリブに対向する領域とで均一的に保湿することを可能とした。

【0111】

このような発明によれば、固体高分子膜及び電極触媒層の全体領域にわたって湿潤性とガス拡散性を確保することができるので、高性能で燃料電池を発電することができる。

特に無加湿の空気をカソードに供給して発電する燃料電池の場合には、本発明を適用することによって得られる効果も大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施の形態1にかかる固体高分子型燃料電池を構成するセルユニットの組立図である。

【図2】

実施の形態にかかる燃料電池スタックの構成を示す図である。

【図3】

実施の形態1にかかるセルユニットの構成を示す断面模式図である。

【図4】

実施例1にかかる各セルのセル電圧測定値を示す特性図である。

【図5】

実施の形態 2 にかかるセルユニットの構成を示す断面模式図である。

【図 6】

実施例 2 にかかる各セルのセル電圧測定値を示す特性図である。

【図 7】

実施例 3 にかかる各セルのセル電圧測定値を示す特性図である。

【図 8】

実施の形態 4 にかかるセルユニットの構成を示す断面模式図である。

【図 9】

実施例 4 の比較例にかかる各セルのセル電圧測定値を示す特性図である。

【図 1 0】

実施の形態 5 にかかる燃料電池のセルユニット構成を示す断面模式図である。

【図 1 1】

従来技術にかかる燃料電池の一例を示す図である。

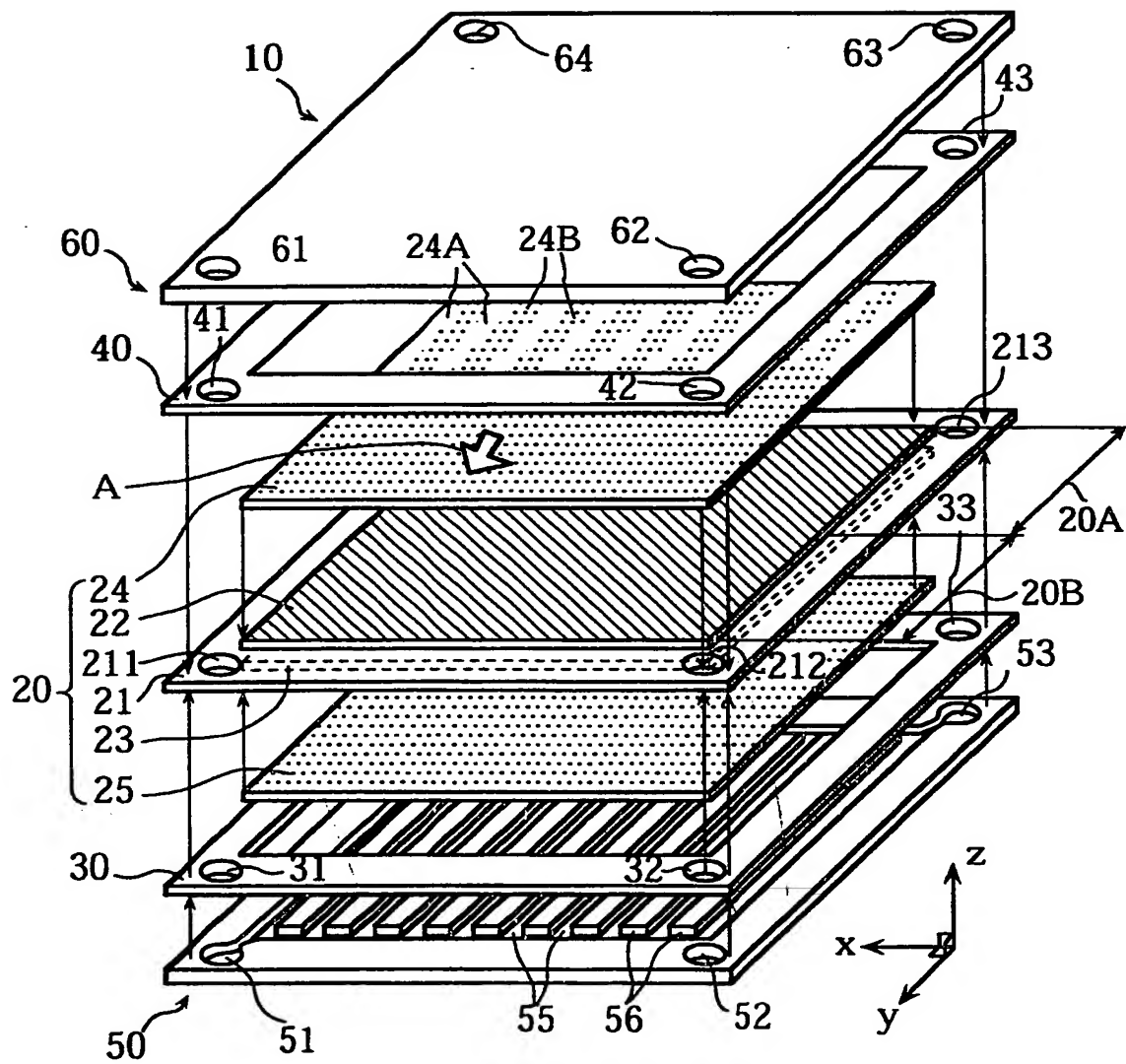
【符号の説明】

- 1 0 セルユニット
- 2 0 電極／高分子膜接合体
- 2 1 固体高分子膜
- 2 2 カソード触媒層
- 2 3 アノード触媒層
- 2 4 カソード側ガス拡散層
- 2 4 A チャンネル対向部
- 2 4 B リブ対向部
- 2 5 アノード側ガス拡散層
- 2 6 中間保水層
- 2 6 A チャンネル対向部
- 2 6 B リブ対向部
- 3 0 ガスケット
- 5 0 アノード側セパレータ板
- 5 5 燃料ガスチャンネル

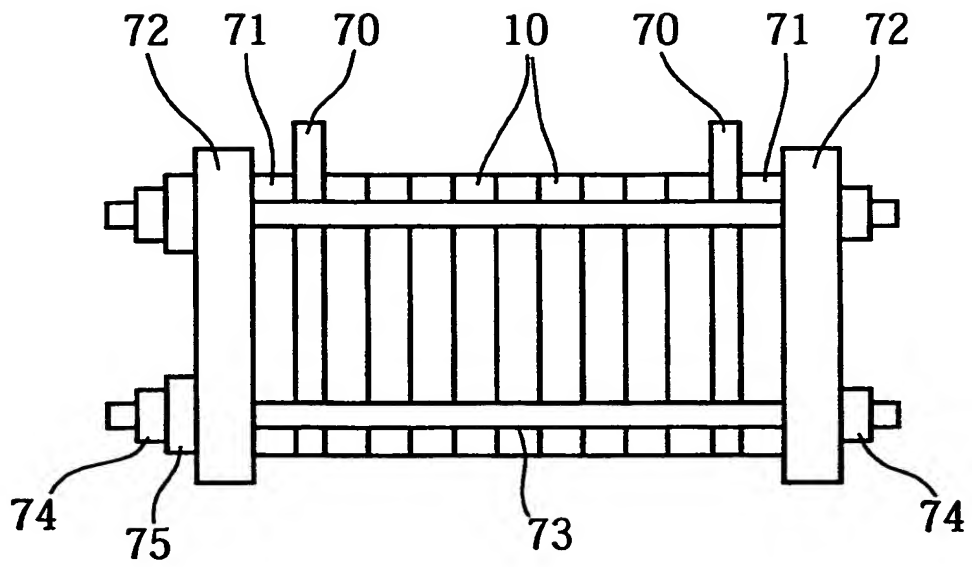
- 5 6 リブ
- 6 0 カソード側セパレータ板
- 6 5 酸化剤チャンネル
- 6 6 リブ
- 1 2 5 保水性調整層
- 1 2 5 A チャンネル対向部
- 1 2 5 B リブ対向部
- 3 2 2 カソード触媒層
- 3 2 2 A チャンネル対向部
- 3 2 2 B リブ対向部
- 3 2 4 カソード側ガス拡散層

【書類名】 図面

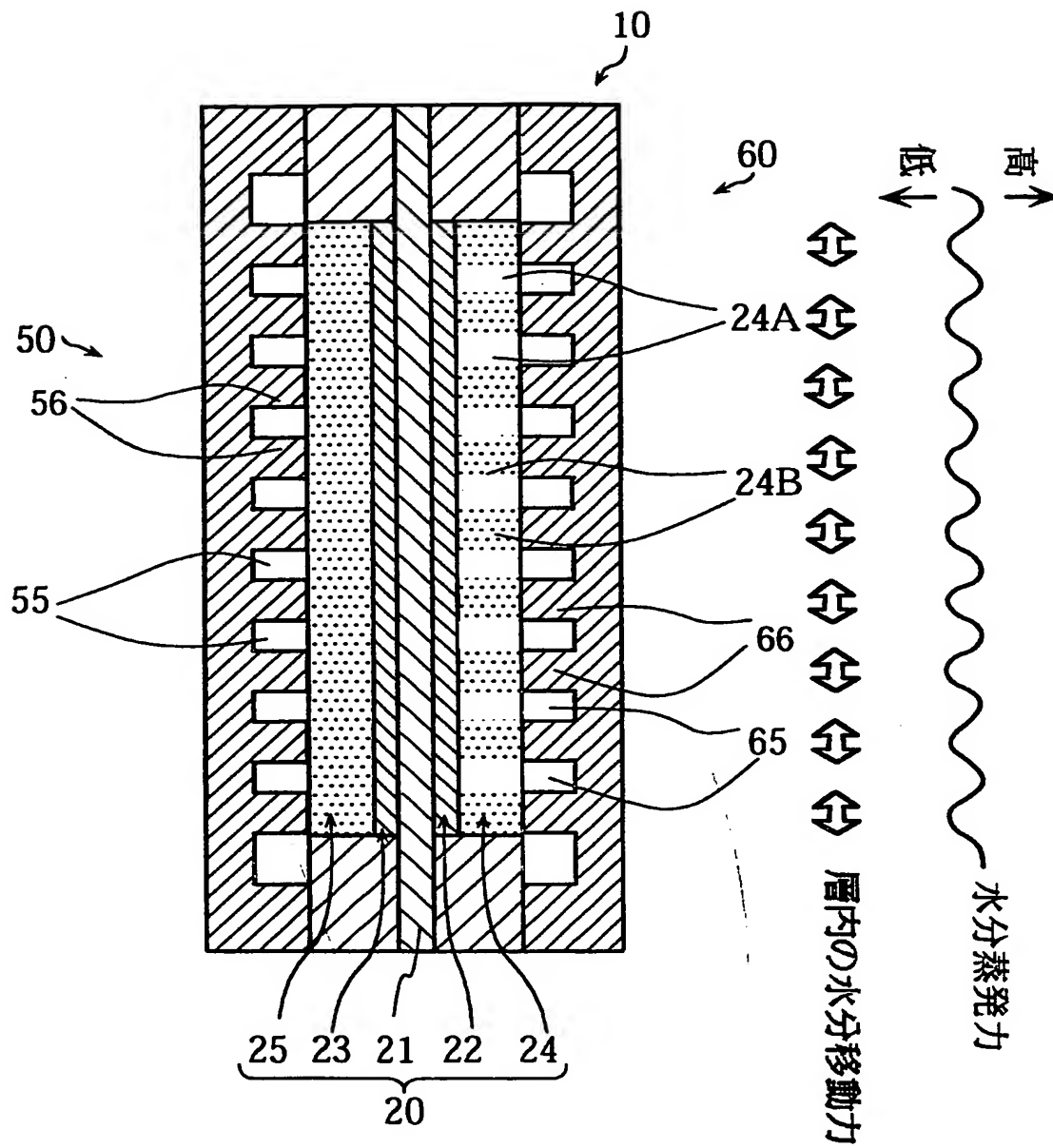
【図 1】



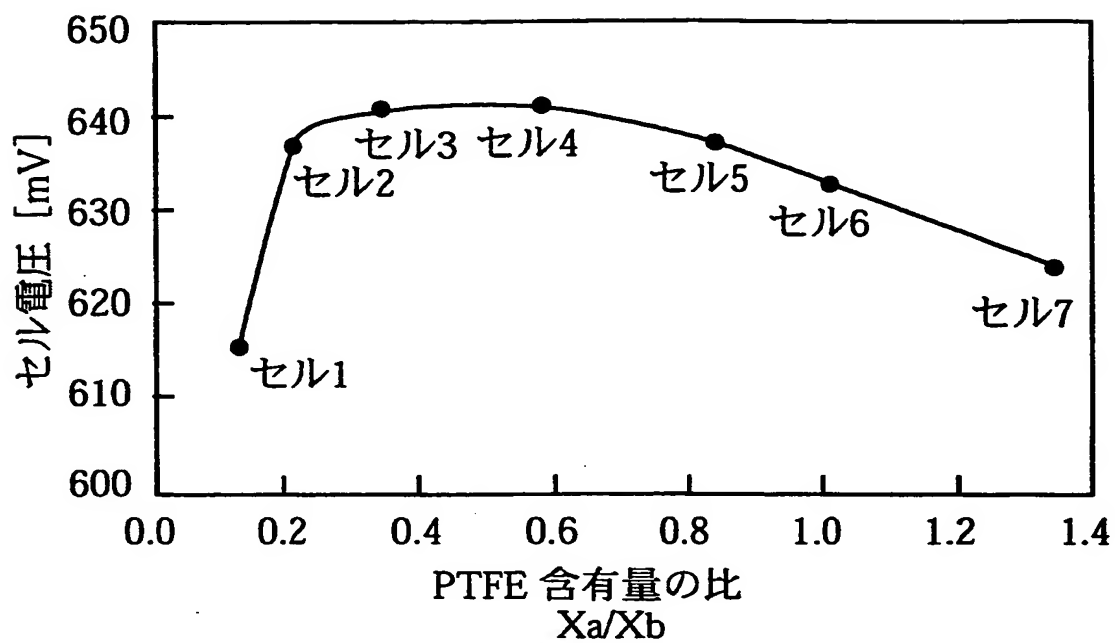
【図 2】



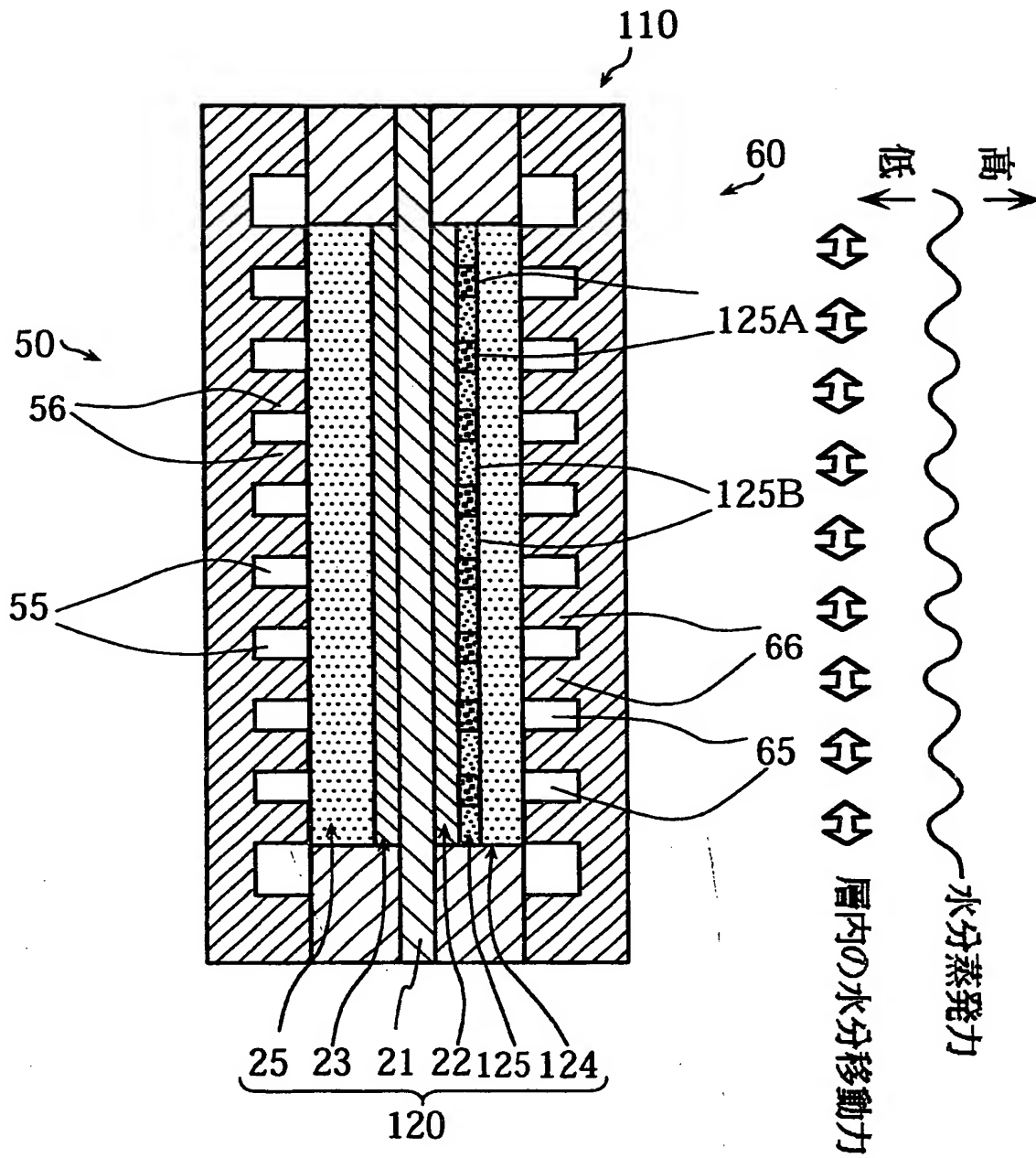
【図 3】



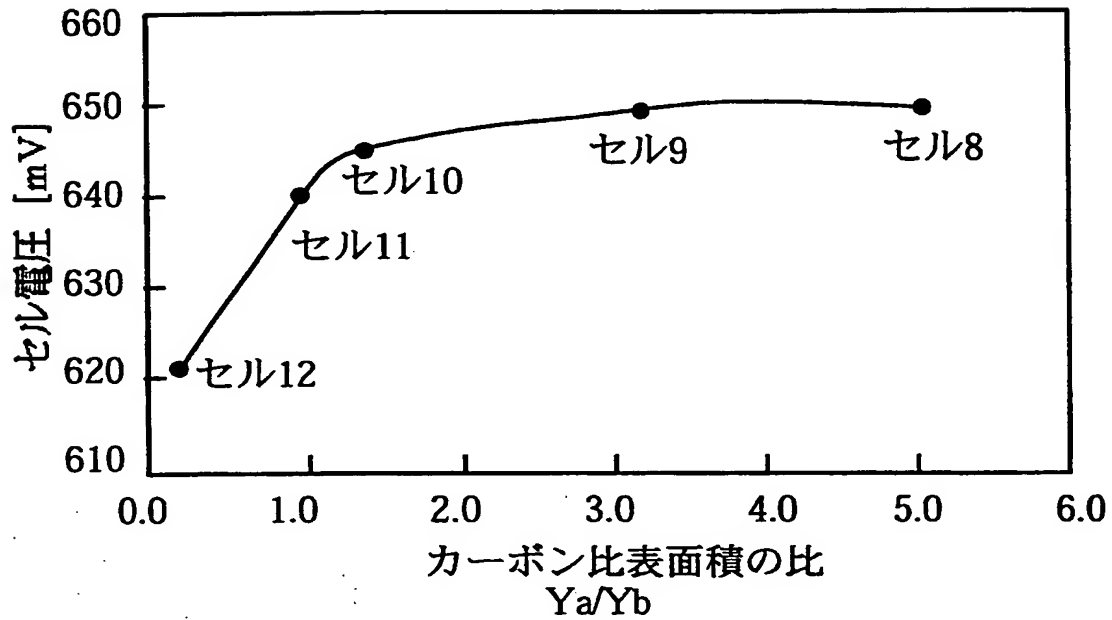
【図 4】



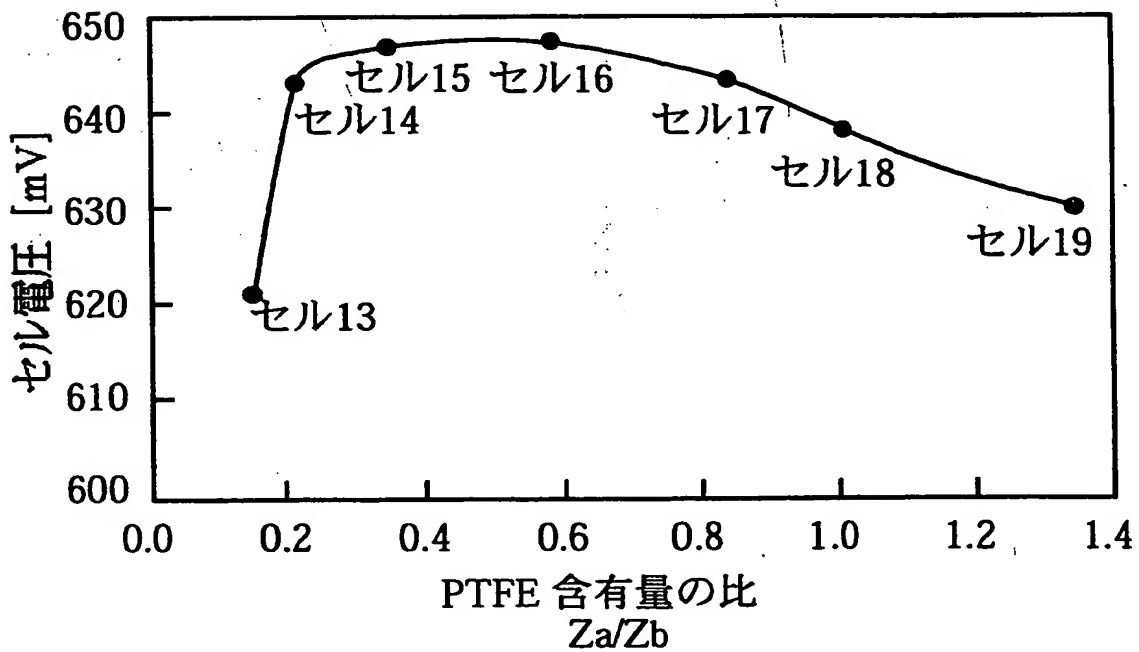
【図 5】



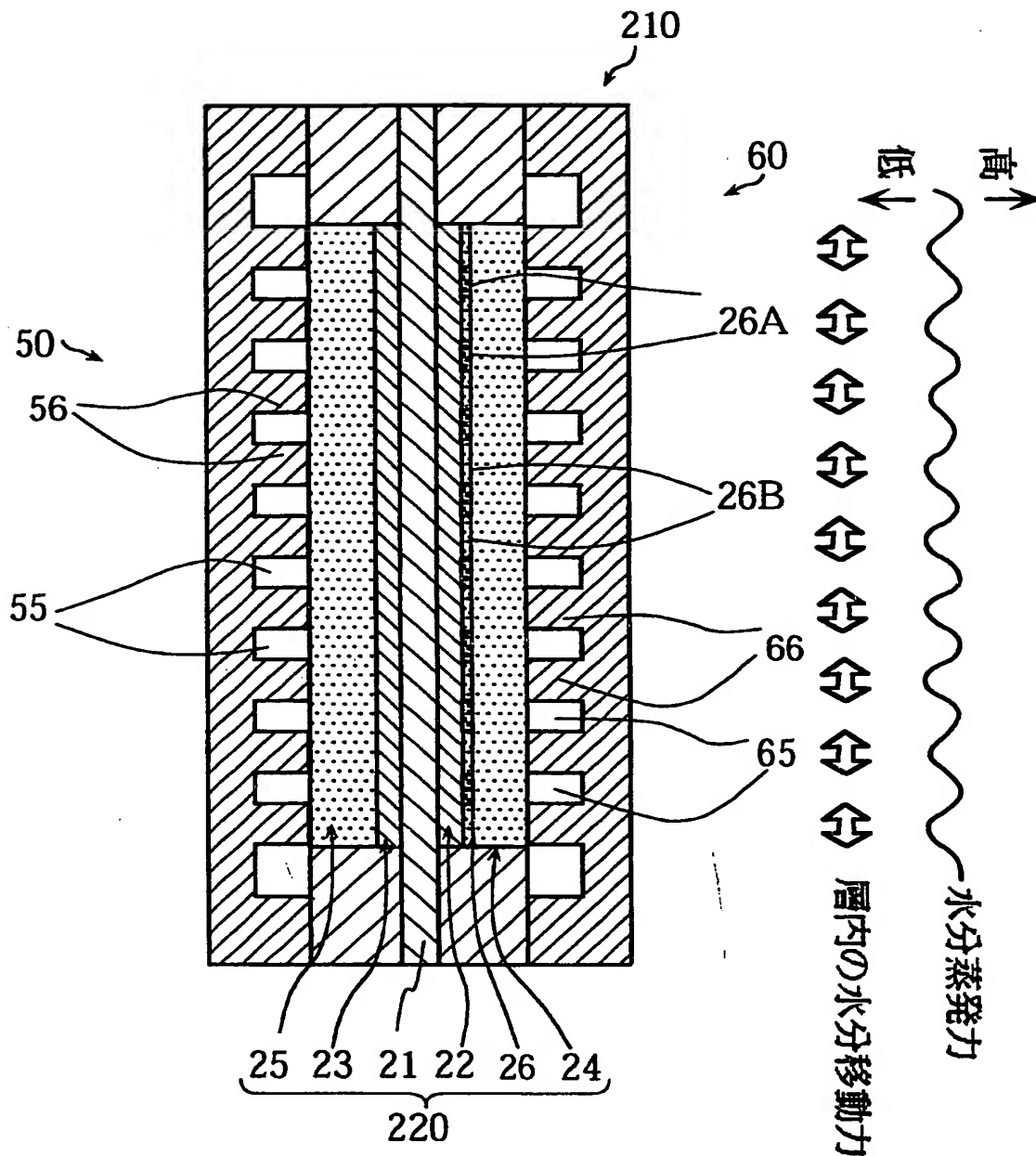
【図 6】



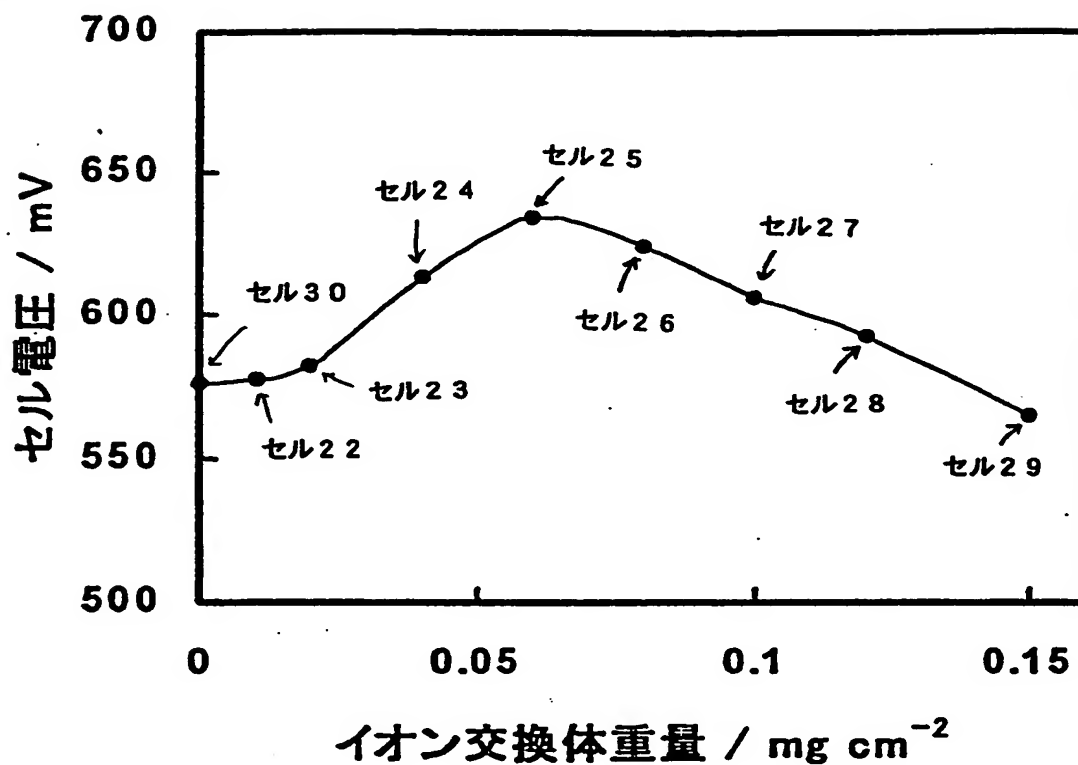
【図 7】



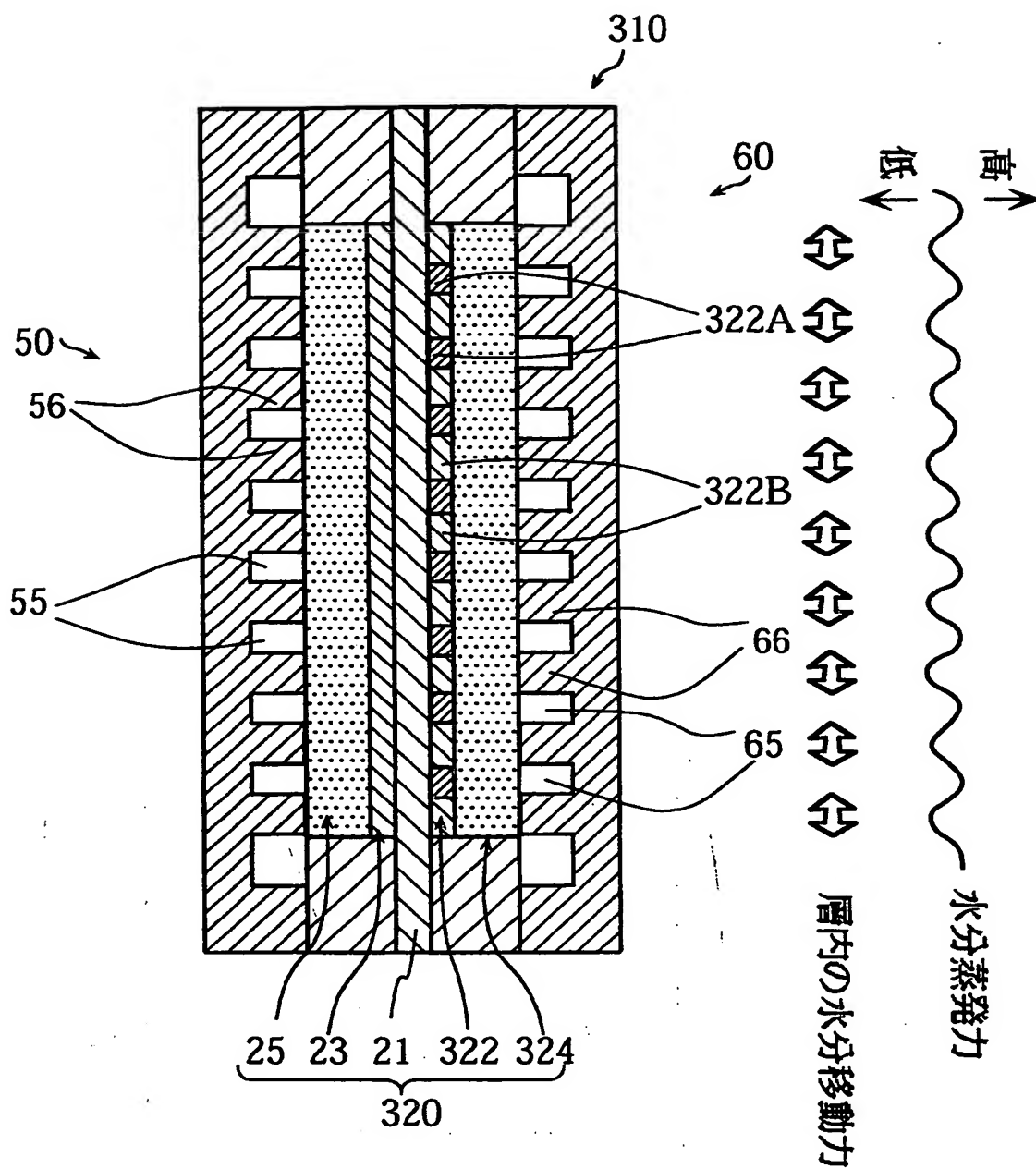
【圖 8】



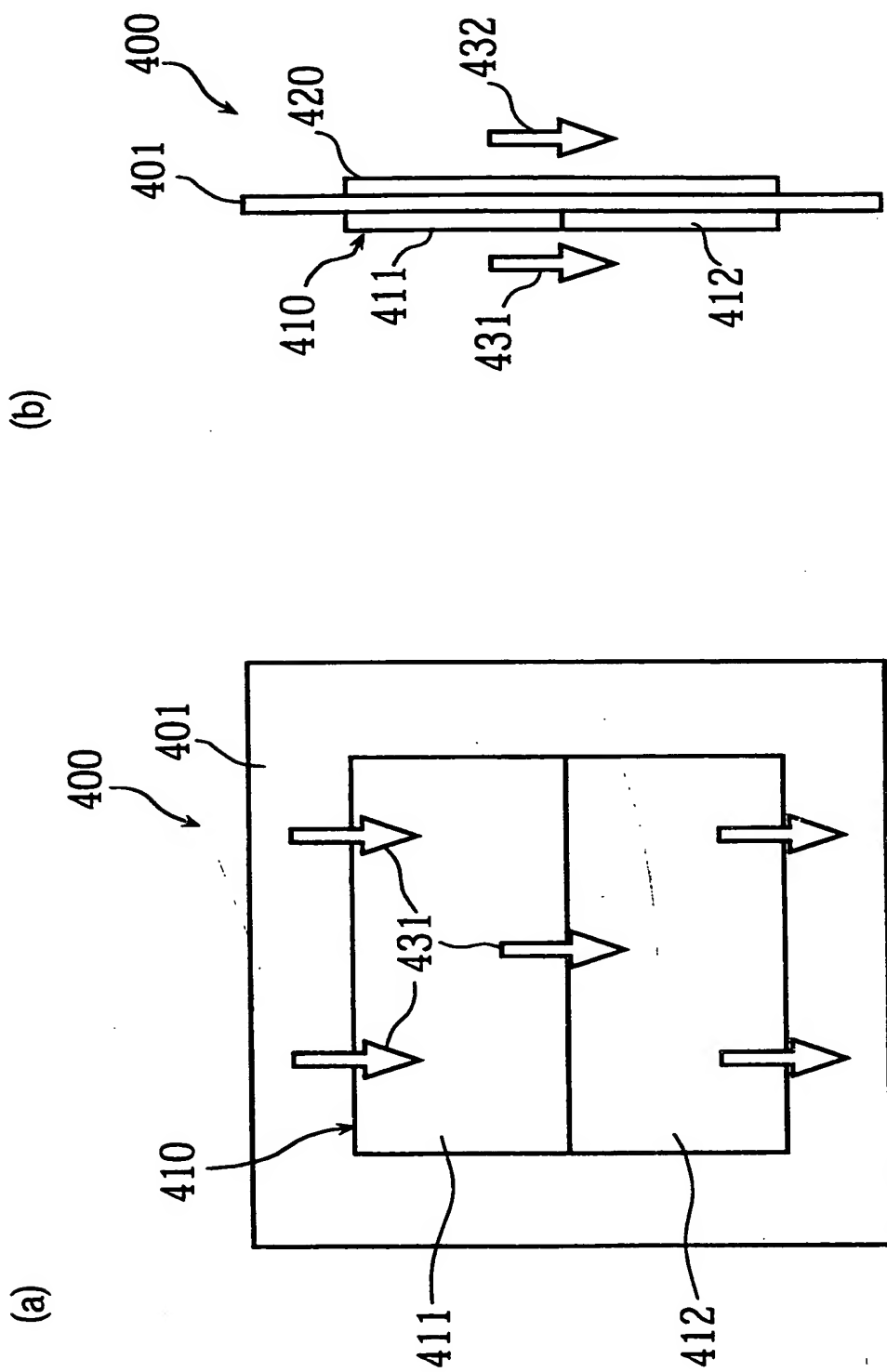
【図 9】



【図10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体高分子膜にアノード及びカソードを配してなるセルを備えた燃料電池において、固体高分子膜及び電極触媒層の湿潤性を均一化することによって、安定して優れた特性で発電できるものを提供する。

【解決手段】 カソード触媒層 2 2 とカソード側セパレータ板 6 0 とに挟まれたガス拡散層 2 4 において、酸化剤ガス（空気）の入口側から一定の範囲では、酸化剤チャンネル 6 5 と対向する領域 2 4 A では、リブ 6 6 と対向する領域 2 4 B と比べて保水性が高くなるように調整されている。

このガス拡散層 2 4 における保水性の調整は、チャンネル対向部 2 4 A における単位面積当たりの撥水性材料の含有量を、リブ対向部 2 4 B における単位面積当たりの撥水性材料の含有量より小さく設定することによって行う。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名 三洋電機株式会社